

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

KL. 8 m 12

DEUTSCHES PATENTAMT



INTERNAT. KL. D 06 p

AUSLEGESCHRIFT 1 154 069

F 27372 IVc/8m

ANMELDETAG: 27. DEZEMBER 1958

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 12. SEPTEMBER 1963

GERMANY  
DIV. 9. 170

28

1,154,069 Water-insoluble azodyestuffs are produced on structures of aromatic polyesters, partic. polyethylene terephthalates, polyamides and polyurethanes by application of diazoamino cpds., free of sulphonic and carboxylic acid groups, contg. as stabilising amine an  $NR_1R_2$  gp. ( $R_1$  and  $R_2$  are alkyl groups optionally substd. by cyano gps., cyclo-alkyl groups, a benzene ring, or together the residual components for a piperidine, piperazine, morpholine or thiomorpholine ring) in any desired sequence with coupling components contg. free COOH groups and developing the dyestuffs at elevated temp. In an example 1 g. of the diazo-amino cpd. from diazotised 4-amino-2,5-dimethoxy-4'-nitro-1,1'-azobenzene and diethylamine is introduced with stirring into a bath of 1 litre of water at 40°C contg. 1 g. of a cellulose sulphite waste liquor product and 1 g. disodium phosphate. In this bath 25 g. of polyamide material are dyed at 95-100°C for 1 hr. Subsequently the material is treated in 1 litre of a liquor contg. 2 g. of 2-hydroxycarbazole carboxylic acid-3 and 1 g. of a cellulose sulphite waste liquor product for 30 mins. at 95-100°C when the dye-stuff is developed. A reddish black dyeing is obtained. 27.12.58. FARBENFAB. BAYER A.G.

säuregruppen enthaltenden Kupplungskomponenten auf die zu färbenden Gebilde aufbringt und die Farbstoffe bei erhöhter Temperatur entwickelt.

Die Diazoaminoverbindungen werden nach bekannten Verfahren aus Diazo- oder Tetrazoverbindungen und sekundären Aminen hergestellt. Geeignete Diazo- bzw. Tetrazokomponenten sind beispielsweise 1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methoxybenzol-5-sulfodiäthylamid, 1-Amino-2,5-dimethoxy-4-cyanbenzol, 1-Aminoanthrachinon, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-diphenyl, 1-Amino-2,5-dimethoxy-4-benzoylaminobenzol, 4-Amino-2,5-dimethoxy-4'-nitro-1,1'-azobenzol, 4-Amino-2-methyl-5-methoxy-3'-nitro-4'-methyl-1,1'-azobenzol, 4-Aminonaphthalin-1,1'-azo-2'-äthoxybenzol.

Zur Stabilisierung der diazotierten Diazokomponenten geeignete sekundäre Amine sind beispielsweise Dimethylamin, Diäthylamin, Dicyanäthylamin, N-Methyl-N-cyclohexylamin, N-Methylanilin, Piperidin, Piperazin, Morphin und Thiomorpholin.

Die Diazoaminoverbindungen gelangen in neutraler oder schwach alkalischer Lösung oder Suspension zur Anwendung. Bevorzugt werden die Komponenten bei Temperaturen von 60 bis 130°C auf die Materialien aufgebracht.

Als Kupplungskomponenten, die zugleich in der Hitze spaltend auf die Diazoaminoverbindungen wirken, eignen sich beispielsweise 2-Oxynaphthoesäure-(3), 1-Oxynaphthoesäure-(2), 2,8-Dioxynaphthoesäure-(3), 2-Oxycarbazol-carbonsäure-(3), 3-Oxydiphenylen-carbonsäure-(2), 2-Oxyanthracen-carbonsäure-(3), 1-Phenylpyrazolon-(5)-carbonsäure-(3),

Verfahren zur Erzeugung wasserunlöslicher Azofarbstoffe auf Gebilden aus aromatischen Polyestern, insbesondere Polyäthylen-terephthalaten, synthetischen Polyamiden und Polyurethanen

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,  
Leverkusen

Dr. Walter Wunder, Köln-Flittard,  
Dr. Karl-Heinz Gehringer, Köln-Stammheim,  
und Dr. Erich Lehmann, Leverkusen,  
sind als Erfinder genannt worden

2

1-(3'-Nitrophenyl)-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) oder Mischungen dieser Komponenten.

Die Kupplungskomponenten gelangen in neutraler oder saurer Lösung oder Suspension bei Temperaturen von vorzugsweise 60 bis 130°C zur Anwendung.

Zur Verhinderung einer vorzeitigen Spaltung der Diazoaminoverbindung ist es zweckmäßig, Puffer-substanzen, wie Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat u. a., den Färbebädern bzw. Klotzflotten zuzusetzen.

Als Dispergiermittel, die den Ausgangskomponenten oder die im Verlauf des Färbeverfahrens zugesetzt werden können, eignen sich die handelsüblichen Produkte, wie Sulfitcellulose-Ablaugeprodukte, Kondensationsprodukte aus höheren Alkoholen und Äthylenoxyd, Seifen, Polyglykoläther aromatischer Fettsäureamide, Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren oder Kombinationen aus diesen Verbindungen.

Zum Färben von Gebilden aus Polyäthylenterephthalaten werden bei Temperaturen bis zu 100°C vorteilhafterweise die für Polyesterfärbungen gebräuchlichen Hilfsmittel, beispielsweise Trichlorbenzol, Dichlorbenzol, Diphenyl, Diphenyläther, Ester aromatischer Carbonsäuren oder Oxycarbonsäuren, zugegeben.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Gebilde zeichnen sich durch sehr gute



## AUSLEGESCHRIFT 1 154 069

SCIENTIFIC LIBRARY

DEC 2 1963

U. S. PATENT OFFICE

F 27372 IVc/8m

ANMELDETAG: 27. DEZEMBER 1958

BEKANNTMACHUNG

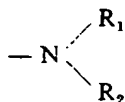
DER ANMELDUNG

UNDAUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 12. SEPTEMBER 1963

## 1

Es wurde gefunden, daß man auf Gebilden, wie Fäden, Fasern, Folien und Bändern, aus aromatischen Polyestern, besonders Polyäthylenterephthalaten, synthetischen linearen Polyamiden und Polyurethanen wasserunlösliche Azofarbstoffe dadurch erzeugen kann, daß man sulfonsäure- und carbonsäuregruppenfreie Diazoaminoverbindungen, die als Stabilisierungsamin eine Gruppierung der folgenden Formel enthalten



worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  für Alkylgruppen, die durch Cyangruppen substituiert sein können, für Cycloalkylgruppen, einen Benzolring oder zusammengenommen für den restlichen Bestandteil eines Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- bzw. Thiomorpholinringes stehen, in beliebiger Reihenfolge mit freie Carbonsäuregruppen enthaltenden Kupplungskomponenten auf die zu färbenden Gebilde aufbringt und die Farbstoffe bei erhöhter Temperatur entwickelt.

Die Diazoaminoverbindungen werden nach bekannten Verfahren aus Diazo- oder Tetrazoverbindungen und sekundären Aminen hergestellt. Geeignete Diazo- bzw. Tetrazokomponenten sind beispielsweise 1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methoxybenzol-5-sulfodiäthylamid, 1-Amino-2,5-dimethoxy-4-cyanbenzol, 1-Aminoanthrachinon, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-diphenyl, 1-Amino-2,5-dimethoxy-4-benzoylaminobenzol, 4-Amino-2,5-dimethoxy-4'-nitro-1,1'-azobenzol, 4-Amino-2-methyl-5-methoxy-3'-nitro-4'-methyl-1,1'-azobenzol, 4-Aminonaphthalin-1,1'-azo-2'-äthoxybenzol.

Zur Stabilisierung der diazotierten Diazokomponenten geeignete sekundäre Amine sind beispielsweise Dimethylamin, Diäthylamin, Dicyanäthylamin, N-Methyl-N-cyclohexylamin, N-Methylanilin, Piperidin, Piperazin, Morpholin und Thiomorpholin.

Die Diazoaminoverbindungen gelangen in neutraler oder schwach alkalischer Lösung oder Suspension zur Anwendung. Bevorzugt werden die Komponenten bei Temperaturen von 60 bis 130° C auf die Materialien aufgebracht.

Als Kupplungskomponenten, die zugleich in der Hitze spaltend auf die Diazoaminoverbindungen wirken, eignen sich beispielsweise 2-Oxynaphthoesäure-(3), 1-Oxynaphthoesäure-(2), 2,8-Dioxynaphthoesäure-(3), 2-Oxycarbazol-carbonsäure-(3), 3-Oxydiphenylen-carbonsäure-(2), 2-Oxyanthracen-carbonsäure-(3), 1-Phenylpyrazolon-(5)-carbonsäure-(3), 1-(4'-Nitrophenyl)-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3),

Verfahren zur Erzeugung wasserunlöslicher Azofarbstoffe auf Gebilden aus aromatischen Polyestern, insbesondere Polyäthylenterephthalaten, synthetischen Polyamiden und Polyurethanen

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,  
Leverkusen

Dr. Walter Wunder, Köln-Flittard,  
Dr. Karl-Heinz Gehringer, Köln-Stammheim,  
und Dr. Erich Lehmann, Leverkusen,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

1-(3'-Nitrophenyl)-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) oder Mischungen dieser Komponenten.

Die Kupplungskomponenten gelangen in neutraler oder saurer Lösung oder Suspension bei Temperaturen von vorzugsweise 60 bis 130° C zur Anwendung.

Zur Verhinderung einer vorzeitigen Spaltung der Diazoaminoverbindung ist es zweckmäßig, Puffer-substanzen, wie Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat u. a., den Färbepässen bzw. Klotzflotten zuzusetzen.

Als Dispergiermittel, die den Ausgangskomponenten oder die im Verlauf des Färbeverfahrens zugesetzt werden können, eignen sich die handelsüblichen Produkte, wie Sulfitcellulose-Ablaugeprodukte, Kondensationsprodukte aus höheren Alkoholen und Äthylenoxyd, Seifen, Polyglykoläther aromatischer Fettsäureamide, Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren oder Kombinationen aus diesen Verbindungen.

Zum Färben von Gebilden aus Polyäthylenterephthalaten werden bei Temperaturen bis zu 100° C vorteilhafterweise die für Polyesterfärbungen gebräuchlichen Hilfsmittel, beispielsweise Trichlorbenzol, Dichlorbenzol, Diphenyl, Diphenyläther, Ester aromatischer Carbonsäuren oder Oxycarbonsäuren, zugegeben.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch sehr gute

Echtheitseigenschaften, insbesondere durch sehr gute Waschechtheiten, Sublimier- und Lichteigenschaften aus.

### Beispiel 1

1 g der Diazoaminoverbindung aus diazotiertem 4-Amino-2,5-dimethoxy-4'-nitro-1,1'-azobenzol und Morpholin wird in ein Bad von 1 l 40° C warmem Wasser, das 1 g eines Kondensationsproduktes eines höheren Alkohols mit Äthylenoxyd, außerdem 1 g Dinatriumphosphat, 5 g wasserfreies Natriumsulfat und 5 g o-Dichlorbenzol enthält, unter gutem Rühren eingetragen.

In dieses Bad werden 25 g Polyäthylenterephthalatstranggarn eingebracht. Die Temperatur des Färbekbades wird innerhalb von 20 bis 30 Minuten auf 100° C erhöht. Bei dieser Temperatur behandelt man die Ware 60 bis 90 Minuten.

Anschließend wird das Material in 1 l einer Flotte, die 2 g 2-Oxycarbazol-carbonsäure-(3) und 1 g eines Kondensationsproduktes eines höheren Alkohols mit Äthylenoxyd enthält, 30 bis 50 Minuten bei 90 bis 100° C behandelt, wobei der Farbstoff entwickelt wird.

Zur Verbesserung der Reibechtheit wird das gefärbte Garn bei 50 bis 100° C mit 2 bis 3 ml Natronlauge (38° Bé), 2 g Natriumhydrosulfid und 0,5 g eines Polyglykoläthers eines aromatischen Fettsäure-

amids im Liter Wasser 10 bis 20 Minuten nachbehandelt und gespült.

Man erhält eine blauschwarze Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

### Beispiel 2

Polyäthylenterephthalatgewebe oder -stranggarn wird im Flottenverhältnis 1:40 1 Stunde bei 105 bis 130° C in einem Bade behandelt, das im Liter 1 g der Diazoaminoverbindung aus diazotiertem 1-Aminoanthrachinon und Diäthylamin in gut dispergierter Form enthält. Der Flotte wird weiterhin 1 g Trinatriumphosphat zugesetzt.

Nach dem Färben erfolgt die Entwicklung des Farbstoffs im Flottenverhältnis 1:40 mit 2 g pro Liter 2-Oxynaphthoesäure-(3) auf frischem Bade bei 95 bis 100° C während 30 Minuten.

Die Entwicklung der Färbung kann auch bei 105 bis 130° C durchgeführt werden.

Man erhält eine rote Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Färbt man in an sich gleicher Weise, wie in den Beispielen 1 und 2 angegeben, jedoch unter Verwendung der in der folgenden Tabelle aufgeführten Komponenten, so erhält man ebenfalls Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Diazoaminoverbindung aus einem der vorstehend gekennzeichneten sekundären Amine und diazotiertem	Kupplungskomponente	Farbton der Färbung auf Polyäthylenterephthalat
4-Amino-2,5-dimethoxy-2',6'-dichlor-4'-nitro-1,1'-azobenzol	2-Oxycarbazol-carbonsäure-(3)	Dunkelblau
4-Aminonaphthalin-1,1'-azo-2'-äthoxybenzol	desgl.	Marineblau
4-Amino-2-methyl-5-methoxy-3'-nitro-4'-methyl-1,1'-azobenzol	desgl.	Dunkelviolet
1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol	desgl.	Granat
1-Amino-2-methyl-5-chlorbenzol	desgl.	Rotbraun
1-Amino-2-methoxy-5-(N-diäthylsulfonamido)-benzol	desgl.	Rot
4-Amino-2,5-dimethoxy-4'-nitro-2'-(N-dimethylsulfonamido)-1,1'-azobenzol	desgl.	Marineblau
1-Aminoanthrachinon	desgl.	Rotbraun
1-Amino-2,5-dimethoxy-4-cyanbenzol	desgl.	Rotviolet
4-Amino-3,2'-dimethyl-1,1'-azobenzol	desgl.	Korinth
4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-diphenyl	desgl.	Dunkelblau
1-Amino-2-methoxy-5-benzylsulfonyl-benzol	desgl.	Rotbraun
4-Amino-2-methyl-5-methoxy-3'-nitro-4'-methyl-1,1'-azobenzol	1-(3'-Nitrophenyl)-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)	Orange
desgl.	1-(4'-Nitrophenyl)-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)	Rot
4-Amino-3,2'-dimethyl-1,1'-azobenzol	desgl.	Orange
desgl.	1-Phenylpyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)	Orange
desgl.	2-Oxynaphthoesäure-(3)	Granat
4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-diphenyl	desgl.	Marineblau
4-Amino-2,5-dimethoxy-4'-nitro-2'-(N-dimethylsulfonamido)-1,1'-azobenzol	desgl.	Schwarzgrün
desgl.	2,8-Dioxynaphthoesäure-(3)	Marineblau
4-Amino-2,5-dimethoxy-4'-nitro-1,1'-azobenzol	2-Oxyanthracencarbonsäure-(3)	Braunschwarz

## Beispiel 3

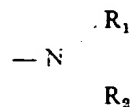
1 g der Diazoaminoverbindung aus diazotiertem 4-Amino-2,5-dimethoxy-4'-nitro-1,1'-azobenzol und Diäthylamin wird in ein Bad von 1 l 40° C warmem Wasser, das 1 g eines Sulfitcellulose-Ablaugeproduktes und 1 g Dinatriumphosphat enthält, unter gutem Rühren eingetragen.

In diesem Bad färbt man 25 g Polyamidgewebe 1 Stunde bei 95 bis 100° C. Anschließend wird das Gewebe in 1 l einer Flotte, die 2 g 2-Oxycarbazolcarbonsäure-(3) und 1 g eines Sulfitcellulose-Ablaugeproduktes enthält, 30 Minuten bei 95 bis 100° C behandelt, wobei der Farbstoff entwickelt wird. Man erhält eine rotstichige Schwarzfärbung.

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Erzeugung wasserunlöslicher Azofarbstoffe auf Gebilden aus aromatischen Polyestern, insbesondere Polyäthylenterephthalaten, synthetischen Polyamiden und Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfonsäure- und carbonsäuregruppenfreie Diazoaminoverbindungen, die als Stabilisierungsamin eine Gruppierung

der folgenden Formel enthalten



worin  $R_1$  und  $R_2$  für Alkylgruppen, die durch Cyangruppen substituiert sein können, für Cycloalkylgruppen, einen Benzolring oder zusammengekommen für den restlichen Bestandteil eines Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- bzw. Thiomorpholinringes stehen, in beliebiger Reihenfolge mit freie Carbonsäuregruppen enthaltenden Kupplungskomponenten auf die zu färbenden Gebilde aufbringt und die Farbstoffe bei erhöhter Temperatur entwickelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazoaminoverbindungen bei Temperaturen von 60 bis 130° C auf das zu färbende Material aufbringt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstoffe bei Temperaturen von 60 bis 130° C entwickelt.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentschrift Nr. 745 751.